

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08073542 A**

(43) Date of publication of application: **19.03.96**

(51) Int. Cl. **C08F261/12**
C09D151/08
C09D183/10

(21) Application number: **06241807**

(22) Date of filing: **09.09.94**

(71) Applicant: **NATOKO PAINT KK**

(72) Inventor:
IWAKI YOICHI
TERANISHI SHIGEKAZU
KAWAKAMI SUSUMU
HATA HIRONORI
SHIOKAWA KEIICHI
HIGASHIMATSU HIROSHI
IDE YOJI

(54) MODIFIED COPOLYMER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a modified copolymer useful as a surface functional material which imparts water repellency, lubricity mold release, heat resistance, etc., by grafting a specified copolymer as a branch polymer onto a specified polymer as a trunk polymer.

CONSTITUTION: A branch polymer being a copolymer of a reactive silicone oil desirably comprising one having

a molecular weight of below 500 and one having a molecular weight of 5000 or above [e.g. 3-methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)-silane (molecular weight of 422.8) and FM-0721 (molecular weight of 5000), a product of Chisso Co.]] with a vinyl monomer (e.g. methyl methacrylate), is grafted onto a trunk polymer being an active-hydrogen-containing polymer [except cellulose (derivative)] desirably polyvinyl acetoacetal and/or polyvinyl butyral.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

יחיד פאוע בלאנינג

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73542

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 261/12	MQK			
C 0 9 D 151/08	PGX			
183/10	PMV			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-241807	(71) 出願人	392007566 ナトコペイント株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月9日	(72) 発明者	岩城 洋一 愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ トコペイント株式会社研究所内
		(72) 発明者	寺西 茂和 愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ トコペイント株式会社研究所内
		(72) 発明者	川上 進 愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ トコペイント株式会社研究所内
		(74) 代理人	弁理士 宇佐見 忠男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性共重合体

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、プラスチックフィルムや電子写真に使用されるキャリアーの表面機能材料として有用な変性共重合体を提供することにある。

【構成】 幹ポリマーとしてポリビニルアセトアセタールやポリビニルブチラール等の活性水素を有するポリマーを使用し、枝ポリマーとして低分子量と高分子量の反応性シリコンオイルとビニル単量体との共重合体を使用した変性共重合体を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】セルロースおよび／またはセルロース誘導体を除く活性水素を有するポリマーを幹ポリマーとし、該幹ポリマーに対して反応性シリコンオイルとビニル単量体との共重合体を枝ポリマーとしてグラフトしたことを特徴とする変性共重合体

【請求項2】上記活性水素を有するポリマーがポリビニルアセトアセタールおよび／またはポリビニルブチラールである請求項1に記載の変性共重合体

【請求項3】上記反応性シリコンオイルとビニル単量体との共重合体において使用される反応性シリコンオイルは分子量が500未満のものと、分子量5000以上のものことからなることを特徴とする請求項1に記載の変性共重合体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は主としてポリ塩化ビニルフィルム、ポリエステルフィルム等のプラスチックフィルムや電子写真に使用されるキャリアーの表面に撥水性、潤滑性、離型性、耐熱性等を付与する表面機能材料として有用な変性共重合体に関するものである。

【0002】

【発明の背景】例えば農業用軟質ポリ塩化ビニルフィルム、防塵性ポリ塩化ビニルフィルム等に防塵性、バリアー性、剥離性等を付与する目的や、電子写真に使用される鉄粉やフェライト等のキャリアーに耐環境性、耐久性、耐摩耗性等を与える目的、あるいは磁気テープ、熱転写リボンの基材として使用されるポリエステル系のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムやポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム等のプラスチックフィルム基材の表面または裏面に撥水性、潤滑性、離型性、耐熱性等を付与するためにコーティング処理が行なわれる。

【0003】

【従来の技術】従来、このようなフィルムや粒子の表面コーティングに適用される表面機能材料としては、反応性シリコンオイルやポリジメチルシロキサンアクリルグラフトまたはブロック共重合体のようなシリコンアクリル系ブロックまたはグラフト共重合体を使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記反応性シリコンオイルやシリコンアクリル系ブロックまたはグラフト共重合体では塗膜の密着性や耐摩耗性が悪く、引張り強さ、抗張力等の機械的強度に劣り、特に

シリコンアクリル系ブロックまたはグラフト共重合体ではシリコン含有量が増加するほどその傾向は顕著であると言う問題点があった。

【0005】

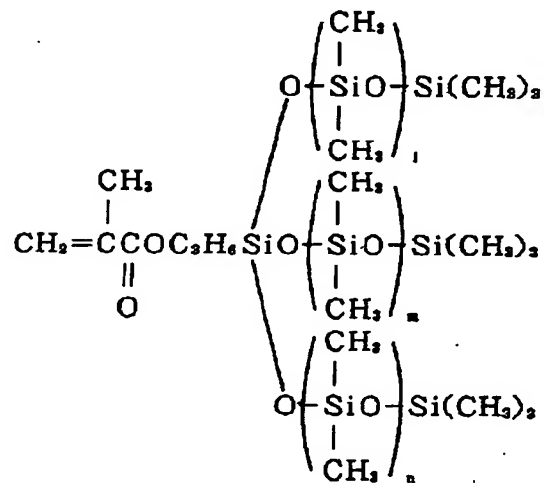
【課題を解決するための手段】本発明は上記従来の課題を解決するための手段として、セルロースおよび／またはセルロース誘導体を除く活性水素を有するポリマーを幹ポリマーとし、該幹ポリマーに対して反応性シリコンオイルとビニル単量体との共重合体を枝ポリマーとしてグラフトした変性共重合体を提供するものである。上記活性水素を有するポリマーとは主としてポリビニルアセトアセタールおよび／またはポリビニルブチラールであり、また枝ポリマーである共重合体において使用される反応性シリコンオイルは分子量が500未満のものと、分子量5000以上のものことからなる。

【0006】【幹ポリマー】本発明に使用される幹ポリマーとしては、セルロースおよび／またはセルロース誘導体を除く活性水素を有するポリマーが使用され、このようなポリマーは具体的にはOHや-CH₂-, -CH₂-, -CH₂-, 等の活性水素を有するポリマーであり、例えばポリビニルアセトアセタールおよび／またはポリビニルブチラールあるいはN-メトキシメチル化ナイロン等が使用出来る。

【0007】【反応性シリコンオイル】本発明の枝ポリマーに使用出来る分子量500未満の反応性シリコンオイルとしては、例えば

【化1】

A



1, m, n : 0

【化2】

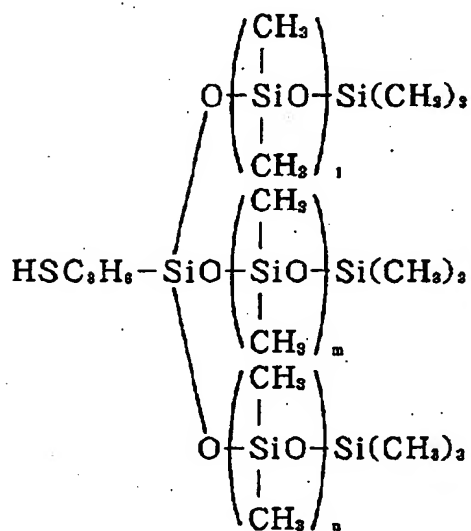
4



C



D

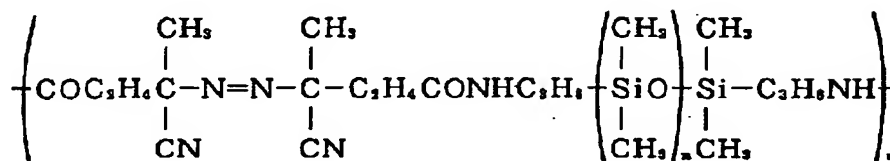
**E**
$$l, m, n : 0$$

等の片末端にOH、エポキシ基、SH、COOH、不飽和二重結合等の官能基を有するもの等があり、また下記のようなポリメチルシロキサン系高分子重合開始剤を*

*使用することも出来る。

【化6】

F



n : 0~3

m : 1~35

本発明の枝ポリマーに使用出来る分子量5000以上の反応性シリコーンオイルとしては、例えば前記反応性シリコーンオイルAにおいて $1+m+n \geq 61$ であるもの、Bにおいては $n \geq 64$ であるもの、Cにおいては $n \geq 65$ であるもの、Dにおいては $n \geq 65$ であるもの、Eにおいては $1+m+n \geq 63$ であるもの、Fにおいては $n \geq 62$ であるもの等がある。

【0008】〔ビニル単量体〕上記反応性シリコーンオイルに共重合されるビニル単量体としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、is-o-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、iso-ブチルビニルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アリルアルコール、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、ダイアセトンアクリルアミド等であり、またγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタ

クリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤も使用出来る。

【0009】〔変性共重合体の製造〕本発明の変性共重合体は通常下記の方法で製造される。

1. 活性水素を有するポリマーである幹ポリマーの水素を引抜き、そこにグラフト活性点を付与して該活性点から上記反応性シリコーンオイルとビニル単量体との共重合体である枝ポリマーを成長させる方法。

2. 上記幹ポリマーに重合可能な不飽和基を導入し、該不飽和基から上記枝ポリマーを成長させる方法。

1の方法では通常幹ポリマーを例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤等の単独または混合溶剤等の有機溶剤中に溶解し、該溶液中で上記反応性シリコーンオイルとビニル単量体とを例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーベンゾエート、ジ-ブチルパーオキサイド等の水素引抜き作用の大きい重合開始剤を使用して共重合する。上記重合開始剤によって幹ポリマーの水素が引抜かれることによりグラフト活性点が付与され、該グラフト活性点を始点として上記反応性シリコーンオイルとビニル単量体との共重合体鎖が成長する。2の方法では通常幹ポリマーに該幹ポリマーの活性水素と反応可能な官能基を有するビニル単量体を反応させることによって、該幹ポリマーに重合可能な不飽和基を導入する。例えば幹ポリマーの官能基がOHの場合にはメタクリロイルイソシアネート、イソシアネートエチルメタクリレート等のイソシアネート含有ビニル単量体、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のα、β不飽和

脂肪酸の無水物等を反応させる方法が効果的である。このような不飽和基が導入された幹ポリマーは1の方法で用いられたと同様な有機溶剤中に溶解され、該溶液中で上記反応性シリコンオイルとビニル単量体とを例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤を使用して共重合する。上記共重合によって該反応性シリコンオイルとビニル単量体との共重合体鎖は該幹ポリマーの不飽和基を始点として成長する。このようにして得られる変性共重合体において、幹ポリマーの成分比率は1~80重量%、好ましくは5~60重量%、シリコン比率は分子量500未満のものが1~50重量%、好ましくは5~30重量%、分子量5000以上のものが0.5~30重量%、好ましくは1~20重量%程度で、両者が変性共重合体中に占める総計は5~60重量%、好ましくは10~40重量%程度であり、その他共重合可能なビニル単量体が10~85重量%程度とする。このようにして得られた変性共重合体は相溶化剤としても極めて有効であるためシリコン樹脂やポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラールを該変性共重合体に混合して使用することも出来る。

【0010】

【作用】本発明によればセルロースおよび／またはセルロース誘導体を除く活性水素を有するポリマー、例えばポリビニルアセトアセタールおよび／またはポリビニルブチラールである幹ポリマーと反応性シリコンオイルとビニル単量体との共重合体である枝ポリマーとのグラフト共重合体の性質が効果的に発揮される。即ち幹ポリマーの有する高い分子間凝集エネルギーにより膜の耐熱性、柔軟性、密着性が向上し、枝ポリマー部分のシリコン成分が低分子量のシリコンと高分子量のシリコンで構成されている結果、シリコンの表面への有効的な配向とバックリング効果によって撥水性、潤滑性、離型性が発揮される。

【0011】

【実施例】

【実施例1】(変性共重合体Aの製造)

攪拌機、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を備えた500mlのフラスコにエスレックスKS-5(積水化学株式会社製商品名:ポリビニルアセトアセタール)を10重量部(以下単に部とする)、メチルエチルケトン50部を仕込み70℃に昇温し溶解させた後20℃まで冷却し、次いでメタクリロイルイソシアネート1部を仕込み30分間反応させて不飽和基を導入した。得られた不飽和基含有ポリビニルアセトアセタール溶液にトルエン80部、エタノール80部を仕込み再び70℃に昇温する。別に準備したFM-0725(チッソ株式会社製商品名:反応性シリコンオイル(B)分子量10000)5部、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメ

チルシロキシ)シラン(分子量422.8)15部、メチルメタクリレート60部、メタクリル酸10部、アゾビスイソブチロニトリル1部の混合溶液を滴下ロートにより2時間で滴下し、その後同温度にて4時間保持した後反応を終了した。このようにして固形分32重量%の樹脂液を得た。これを樹脂Aとする。

【0012】【実施例2】(変性共重合体Bの製造)

実施例1と同様の設備でFM-0725をAK-30

(東亜合成株式会社製商品名:反応性シリコンオイル(B)分子量30000)を5部に、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランを1-(3-メタクリロキシプロピル)-1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン(分子量274.5)15部に変更した以外は全て同じ配合、操作により固形分33重量%の樹脂液を得た。これを樹脂Bとする。

【0013】【実施例3】(変性共重合体Cの製造)

実施例1,2と同様の設備でデンカブチラール#6000-C(電気化学工業株式会社製商品名:ポリビニルブチラール)20部、トルエン80部、n-ブタノール80部を仕込み110℃に昇温した。別に準備したFM-0721(チッソ株式会社製商品名:反応性シリコンオイル(B)分子量5000)10部、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン(分子量422.8)15部、メチルメタクリレート45部、メタクリル酸10部、セブチルパーオキシイソプロピルカーボネート1部の混合溶液を2時間かけて滴下し、その後115℃に昇温して重合を完了した。このようにして固形分38.5重量%の樹脂液を得た。これを樹脂Cとする。

【0014】【実施例4】(変性共重合体Dの製造)

実施例1で得られた樹脂Aを100部、エスレックスKS-5を30部、トルエン35部、エタノール35部を仕込み1時間攪拌して固形分31重量%の樹脂液を得た。これを樹脂Dとする。

【0015】【実施例5】(変性共重合体Eの製造)

実施例3でデンカブチラール#6000-CをトレジンF-30(帝国化学産業株式会社製商品名:N-メトキシメチル化ナイロン)に変え、トルエン80部、n-ブタノール80部をトルエン40部、n-ブタノール120部に変えたこと以外は、実施例3と同様に重合反応を行なった。このようにして固形分38.5重量%の樹脂液を得た。これを樹脂Eとする。

【0016】【比較例1】(比較共重合体Fの製造)

実施例と同様の装置でメチルエチルケトン200部とKS-5の10部とを仕込み70℃に昇温して溶解し、メタクリロイルイソシアネートにより同様の処理をした後、別に準備したFM-0725を20部、メチルメタクリレート60部、メタクリル酸10部、アゾビスイソブチロニトリル1部の混合溶液を2時間にわたり滴下し実施例1と同様の操作をした後重合を完了した。このよ

うにして固形分33重量%の樹脂液を得た。これを樹脂Fとする。

【0017】〔比較例2〕（比較共重合体Gの製造）
比較例1において反応性シリコンオイルのFM-0725を3-メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シランに変えた以外は全て比較例1に準じて得られた樹脂液の固形分は33重量%であった。これを樹脂Gとする。

【0018】〔比較例3〕（比較共重合体Hの製造）
実施例と同様の装置でメチルエチルケトン200部を仕込み70℃に昇温し、別に準備したAK-30を35部、メチルメタクリレート55部、メタクリル酸10部、アゾビスイソブチロニトリル1部の混合溶液を2時間で滴下し固形分34重量%の樹脂液を得た。これを樹*

*脂Hとする。

【0019】上記実施例1～4、比較例1～3によって得られた樹脂A、B、C、D、E、F、G、Hについて、夫々をメチルエチルケトンにより固形分が5重量%になるように調整しマイヤーバー#3にてPET上に塗布し、110℃×1分の強制乾燥を行なった後、物性を評価した。また膜の機械的特性を測定するために各サンプルをポリプロピレン（PP）板に6mlのアプリーターにより塗布し110℃×1分乾燥後フィルムをPP板より剥離しその膜の特性を評価した。結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
共重合体	A	B	C	D	E	F	G	H
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	90/100	100/100	0/100
動摩擦係数	0.050	0.035	0.060	0.052	0.062	0.054	0.1<	0.026
接触角(度)	100	105	103	100	102	90	89	104
膜強度(MN)	10.8	8.6	10.6	10.3	9.8	0.4	10.6	0.5
破断強度(Pa×10 ⁻⁷)	3.0	2.6	2.2	2.3	2.5	0.4	2.0	測定不可
破断伸度(%)	7.7	5.7	6.5	6.8	8.0	1.0	0.8	測定不可

密着性：蒼盤目セロテープ剥離試験

動摩擦係数：HEIDON型摩擦試験機

膜強度：株式会社レスカ製 スクラッチ試験機

接触角：塩和界面科学製 接触角計

破断強度、破断伸度：株式会社島津製作所製 万能試験機オートグラフ

【0021】表1によれば、本発明の変性共重合体を使用した試料1、2、3、4では密着性、潤滑性（動摩擦係数）、接触角の評価で示されるようにシリコンの配向が効果的に発現されており、かつ膜強度、破断強度、破断伸度のような機械的特性に優れた膜物性を示す。一方比較試料1、2でみられるようにポリビニルアセタセタールで変性された場合でも分子量5000以上のシリコンのみを使用した場合は接触角の低下（撥水性の低下）や膜強度や機械的特性に劣り、分子量500未満のシリコンのみを使用した場合は接触角の低下と同時に破断伸度に劣る。またポリビニルアセタセタールを使用しない比較試料3においては接触角は大きく、動

摩擦係数も小さくシリコンの効果は見られるものの膜強度が劣り、その他の機械的特性は膜が脆く評価出来なかった。

【0022】

【発明の効果】したがって、本発明においては、幹ポリマーとしてポリビニルアセタセタールやポリビニルブチラール等の活性水素を有するポリマーを使用し、枝ポリマーとして低分子量と高分子量の反応性シリコンオイルとビニル単量体とを共重合させた共重合体を使用した変性共重合体によりシリコンの有する撥水性、潤滑性、離型性を満足し、かつ密着性、膜強度、機械的特性に優れた表面機能材料が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 畑 宏則
愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ
トコベイント株式会社研究所内

(72)発明者 塩川 恵一
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 東松 宏
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 井手 洋司
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

THIS PAGE BLANK 11/10/77